

く溶性マンガ
過ヨウ素酸カリウム法の分析法と妥当性の確認試験の結果
＜JFFIA 5-CMn＞

【分析法】**1. 概要**

この分析はく溶性マンガ (C-MnO) を 20～35 % (質量分率) 程度含有する鉍さいマンガ肥料に適用する。この分析法の識別記番号は JFFIA 5-CMn。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、その一定量を硝酸－過塩素酸－硫酸で前処理する。さらに、その一定量に硫酸－りん酸液および水を加えて加熱し、過ヨウ素酸カリウムを加えて酸化された過マンガンの赤紫色の吸光度を測定して分析試料中のく溶性マンガンの量を求める。

この分析法は、肥料分析法 (1992) に記載されている過ヨウ素酸カリウム法と同法であるが、一部、定量方法を示差法から検量線法に変更している。

2. 装置・器具

- 1) 恒温回転振り混ぜ機： 30 °C ± 1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 2) 分光光度計： JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- 3) ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量およびけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。
- 4) 水浴： 80 °C 以上に調節できるもの。

3. 試薬等

- 1) 水：水道水を水精製装置で精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水を用いる。
- 2) 硫酸： JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- 3) 硝酸： JIS K 8541 に規定する特級 (HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 4) 過塩素酸： JIS K 8223 に規定する特級 (HClO₄ 70 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 5) りん酸： JIS K 9005 に規定する特級 (H₃PO₄ 85 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 6) 硫酸－りん酸液： 1 L ビーカーに水約 500 mL を入れ、りん酸 100 mL および硫酸 250 mL を順次加え、冷却後に水を加えて 1000 mL とする。
- 7) 3%過酸化水素水： JIS K 8230 に規定する特級 (H₂O₂ 30.0～35.5 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬を 10 mL 分取し、水を加えて 100 mL とする。
- 8) 過よう素酸カリウム： JIS K 8249 に規定する特級 (KIO₄ 99.5 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 9) くえん酸溶液： JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。

- 10) マンガン 標準液 (Mn 100 mg/L) : 国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液 (Mn 1000 mg/L) を全量フラスコ 100 mL に 10 mL 分取し、標線まで水を加えて調製する。

4. 試料溶液の調製

(4.1) 試料溶液の調製

- 1) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- 2) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分 (30 °C ± 1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- 3) 冷却後、標線まで水を加える。
- 4) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 試料溶液の分解

- 1) 試料溶液の一定量 (Mn として 5~50 mg) を 300 mL トールビーカーに正確にとる。
- 2) 硝酸 10 mL、過塩素酸 4 mL、硫酸 2 mL を加えて、ホットプレート又は砂浴上で加熱して有機物等を分解する。
- 3) 硫酸あるいは過塩素酸の白煙が発生するまで加熱し、時計皿で覆い更に約 10 分間加熱する。なお、有機物などの分解が不完全なときは、少時放冷したのち少量の硝酸を滴下して加熱を続け完全に分解する。
- 4) 放冷後 3 % 過酸化水素水 1~2 滴および少量の水を加えて煮沸し、赤紫色を消失させる。
- 5) 放冷後、水約 50 mL を加え、煮沸して溶かす。
- 6) 放冷後に全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加える。
- 7) ろ紙 3 種でろ過する。

5. 発色

(5.1) 試料の発色

- 1) (4.2) 7) のろ液の一定量 (Mn として 1~5 mg) を 100 mL ビーカーに正確にとる。
- 2) 硫酸ーりん酸液 20 mL および水を加えて約 80 mL とし、時計皿で覆いホットプレート又は砂浴上で加熱する。
- 3) 沸点近くに達したならばホットプレート又は砂浴上からビーカーを降ろす。
- 4) 過よう素酸カリウム約 0.3 g を加える (注 1)。
- 5) 水浴上にビーカーを乗せ、約 30 分間加熱する。
- 6) 全量フラスコ 200 mL に移し、冷却後に標線まで水を加える。

(注 1) 沸とう直後に投入すると突沸することがあるので注意する。

(5.2) 検量線用標準液の発色

- 1) マンガン標準液 (Mn 100 mg/L) の 10 mL~50 mL を 100 mL ビーカーに段階的にとり、(5.1) 2) ~6) と同様の操作を行って、検量線用標準液とする。
- 2) マンガン標準液を入れずに (5.1) 2) ~6) と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

6. 測定

測定は、JIS K 0115 および次のとおり行う。なお、具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

(6.1) 分光光度計の測定条件

分析波長： 526 nm

(6.2) 検量線の作成

- 1) (5.2) 2) で発色した検量線用空試験液を対照として、(5.2) 1) で発色した検量線用標準液の波長 526 nm の吸光度を測定する。
- 2) 検量線用標準液のマンガン濃度と吸光度との検量線を作成する。

(6.3) 試料の測定

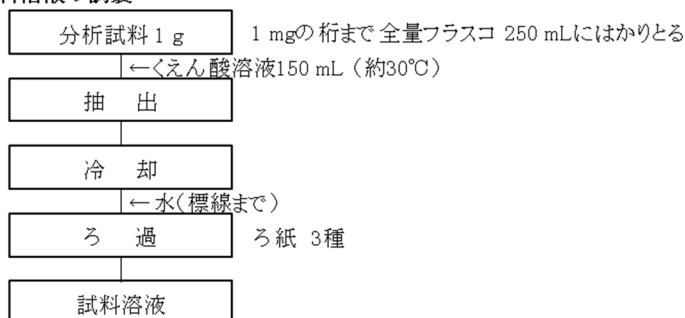
- 1) (5.1) 6) で発色した溶液について、(6.2) 1) と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 検量線からマンガン量 (Mn) を求め、換算係数 (1.2912) を乗じ、分析試料中のく溶性マンガンの量 (C-MnO) を算出する。

7. 参考文献

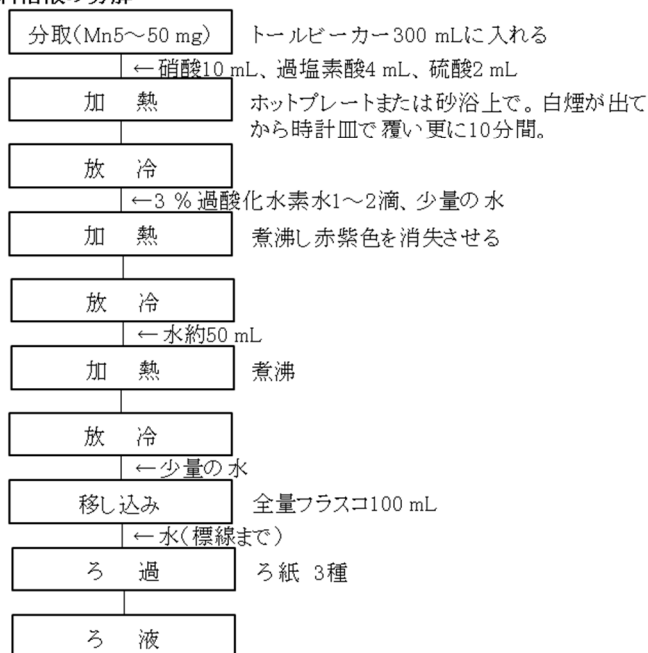
農林水産省農業環境技術研究所 1992. 肥料分析法 1992 年版, p.62-64. 日本肥糧検定協会

越野正義 1988. 第二改訂詳解肥料分析法, p.173-176. 養賢堂

試料溶液の調製



試料溶液の分解



発色・測定

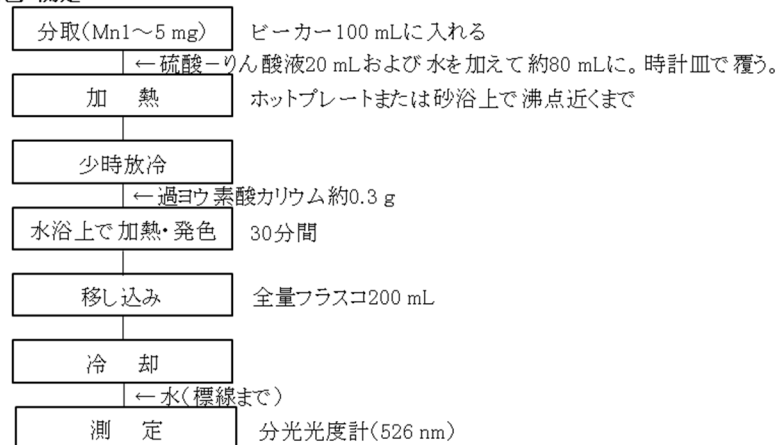


図1 分析法のフローシート

水溶性マンガ
過ヨウ素酸カリウム法の分析法と妥当性の確認試験の結果
＜JFFIA 5-WMn＞

【分析法】**1. 概要**

この分析は水溶性マンガ (W-MnO) を 25～45% (質量分率) 程度含有する硫酸マンガ肥料に適用する。この分析法の識別記番号は JFFIA 5-WMn。

分析試料に水を加えて抽出し、その一定量に硫酸ーりん酸液および水を加えて加熱し、過ヨウ素酸カリウムを加えて酸化された過マンガ酸の赤紫色の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性マンガの量を求める。

この分析法は、肥料分析法 (1992) に記載されている過ヨウ素酸カリウム法と同法であるが、一部、定量方法を示差法から検量線法に変更している。

2. 装置・器具

- 1) 回転振り混ぜ機：全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 2) 分光光度計： JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- 3) ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量およびけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。
- 4) 水浴： 80 °C 以上に調節できるもの。

3. 試薬等

- 1) 水：水道水を水精製装置で精製した JIS K 0557 に規定する A3 の水を用いる。
- 2) 硫酸： JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- 3) りん酸： JIS K 9005 に規定する特級 (H₃PO₄ 85 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 4) 硫酸ーりん酸液：1 L ビーカーに水約 500 mL を入れ、りん酸 100 mL および硫酸 250 mL を順次加え、冷却後に水を加えて 1000 mL とする。
- 5) 過よう素酸カリウム： JIS K 8249 に規定する特級 (KIO₄ 99.5 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- 6) マンガン 標準液 (Mn 100 mg/L)：国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液 (Mn 1000 mg/L) を全量フラスコ 100 mL に 10 mL 分取し、標線まで水を加えて調製する。

4. 試料溶液の調製

- 1) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- 2) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で 30 分間振り混ぜる。
- 3) 標線まで水を加える。
- 4) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

5. 発色

(5.1) 試料の発色

- 1) 4.4) のろ液の一定量 (Mn として 1~5 mg) を 100 mL ビーカーに正確にとる。
- 2) 硫酸ーりん酸液 20 mL および水を加えて約 80 mL とし、時計皿で覆いホットプレート又は砂浴上で加熱する。
- 3) 沸点近くに達したならばホットプレート又は砂浴上からビーカーを降ろす。
- 4) 過よう素酸カリウム約 0.3 g を加える (注 1)。
- 5) 水浴上にビーカーを乗せ、約 30 分間加熱する。
- 6) 全量フラスコ 200 mL に移し、冷却後に標線まで水を加える。

(注 1) 沸とう直後に投入すると突沸することがあるので注意する。

(5.2) 検量線用標準液の発色

- 1) マンガン標準液 (Mn 100 mg/L) の 10 mL~50 mL を 100 mL ビーカーに段階的にとり、(5.1) 2) ~6) と同様の操作を行って、検量線用標準液とする。
- 2) マンガン標準液を入れずに (5.1) 2) ~6) と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

6. 測定

測定は、JIS K 0115 および次のとおり行う。なお、具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

(6.1) 分光光度計の測定条件

分析波長： 526 nm

(6.2) 検量線の作成

- 1) (5.2) 2) で発色した検量線用空試験液を対照として、(5.2) 1) で発色した検量線用標準液の波長 526 nm の吸光度を測定する。
- 2) 検量線用標準液のマンガン濃度と吸光度との検量線を作成する。

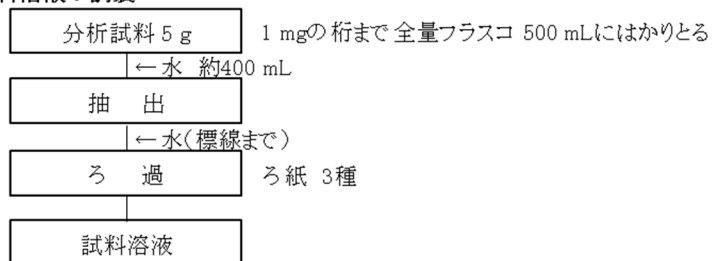
(6.3) 試料の測定

- 1) (5.1) 6) で発色した溶液について、(6.2) 1) と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 検量線からマンガン量 (Mn) を求め、換算係数 (1.2912) を乗じ、分析試料中の水溶性マンガンの量 (W-MnO) を算出する。

7. 参考文献

- 農林水産省農業環境技術研究所 1992. 肥料分析法 1992 年版, p.62-64. 日本肥糧検定協会
- 越野正義 1988. 第二改訂詳解肥料分析法, p.173-176. 養賢堂

試料溶液の調製



発色・測定

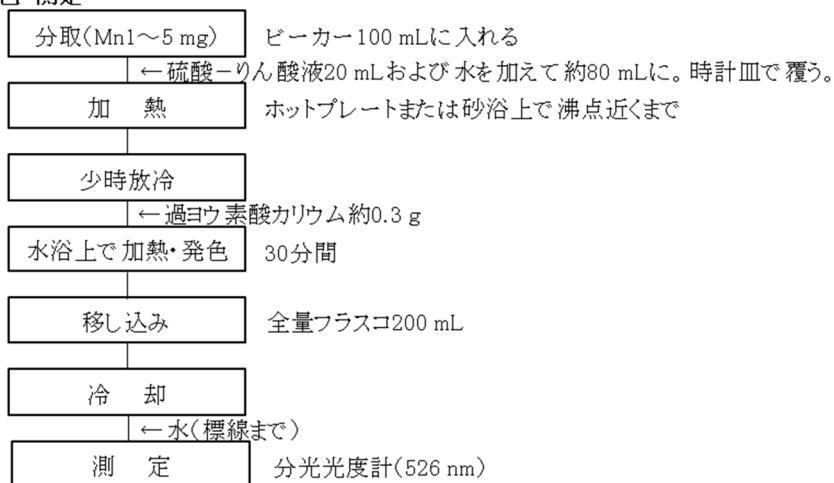


図2 分析法のフローシート

【妥当性の確認試験の結果】

1. 適用範囲

本分析法の適用範囲は表 1 のとおりである。妥当性の確認試験は、肥料等試験法 (2019) 別添 試験法の妥当性確認の手順によって行った。

表 1 適用範囲

成分名	適用試料	濃度範囲 (%) ¹⁾	妥当性を確認した試験室	試験方法
く溶性マンガ	鉍さい マンガ肥料	20~35 程度 (C-MnO)	当協会 本部	過ヨウ素酸 カリウム法
水溶性マンガ	硫酸マンガ 肥料	25~45 程度 (W-MnO)		

1) 質量分率

2. 選択性

試料溶液に有機物や多量の塩化物があると吸光度に対して正の誤差要因となるため、鉍さいマンガ肥料のく溶性マンガの分析の際は、試料溶液を硝酸、過塩素酸および硫酸により分解してから発色操作を行うこととしている。

3. 検量線

検量線用標準液で調製した 5 点および検量線用空試験溶液から吸光度を求めて検量線を作成した。

その結果、マンガ (Mn) は 5~25 mg/L の範囲で直線性が確認でき、高い決定係数 (r^2) が得られた。

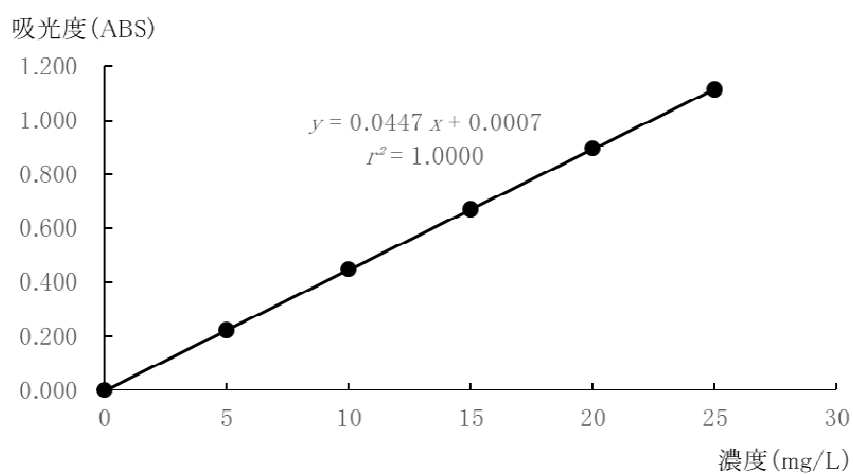


図 3 マンガン (Mn) の検量線の結果

4. 真度

本分析法で対象とした鉍さいマンガ肥料 3 点および硫酸マンガ肥料 3 点を用いて、本分析法とすでに妥当性の確認がなされている肥料等試験法（2019）4.7.3.a フレーム原子吸光法との間で等分散性および結果の値の同等性の確認を行うため、4 点併行による試験を実施した。

その結果、*F* 検定により両者の分析法の等分散性が確認できた。また、*t* 検定により両者の分析法による結果は両側有意水準 5 % で有意な差が認められないことが確認できた。

表 2 方法間比較による異なる 3 濃度試料の等分散性と値の同等性の評価

成分名	試料	方法 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	等分散性		<i>t</i> 検定	
				分散比	境界値	<i>t</i> 値	境界値
く溶性マンガ	鉍さいマンガ肥料 1	新たな方法	21.37	1.44	9.28	0.38	2.45
		従来法	21.45				
	鉍さいマンガ肥料 2	新たな方法	27.61	1.35	9.28	0.52	2.45
		従来法	27.54				
	鉍さいマンガ肥料 3	新たな方法	33.71	1.38	9.28	1.38	2.45
		従来法	33.49				
水溶性マンガ	硫酸マンガ肥料 1	新たな方法	29.48	2.43	9.28	0.52	2.45
		従来法	29.55				
	硫酸マンガ肥料 2	新たな方法	35.64	1.36	9.28	1.64	2.45
		従来法	35.33				
	硫酸マンガ肥料 3	新たな方法	41.62	7.28	9.28	1.68	2.45
		従来法	41.84				

1) 新たな方法は、肥料分析法(1992)4.7.2過ヨウ素酸カリウム法。従来法は、肥料等試験法(2019)4.7.3.aフレーム原子吸光法。
 2) 平均値は、4点併行の平均
 3) 質量分率

5. 精度

併行精度および中間精度を確認するために、鉍さいマンガ肥料 1 点および硫酸マンガ肥料 1 点を用いて、2 点併行で日を変えて 5 回の分析を行った。

分析結果を基に一元配置分散分析を行って得られた併行精度（併行相対標準偏差）および中間精度（中間相対標準偏差）は、肥料等試験法（2019）に示される目安以内であった。

表 3 日を変えての中間精度の評価の結果

成分名	試料	平均値 ¹⁾ (%) ⁸⁾	併行精度			中間精度		
			<i>S_r</i> ²⁾ (%) ⁸⁾	<i>RSD_r</i> ³⁾ (%)	<i>CRSD_r</i> ⁴⁾ (%)	<i>S_{I(T)}</i> ⁵⁾ (%) ⁸⁾	<i>RSD_{I(T)}</i> ⁶⁾ (%)	<i>CRSD_{I(T)}</i> ⁷⁾ (%)
く溶性マンガ	鉍さいマンガ肥料3	33.68	0.15	0.5	1.0	0.32	1.0	2.0
水溶性マンガ	硫酸マンガ肥料3	41.54	0.11	0.3	1.0	0.25	0.6	2.0

1) n=10(2点併行×試験5回)
 2) 併行標準偏差
 3) 併行相対標準偏差
 4) 併行相対標準偏差の目安
 5) 中間標準偏差
 6) 中間相対標準偏差
 7) 中間相対標準偏差の目安
 8) 質量分率

6. 頑健性

発色操作において、溶液中のマンガン (Mn) の量が 1~5 mg であれば、過マンガン酸カリウム約 0.3 g の添加量で十分に酸化される。

なお、発色後の標準液および試料液の吸光度は、長期間安定している。

7. 結果の公表

本分析法ならびに妥当性の確認試験の結果の一部は、下記に公表されている。

肥料中の硝酸性窒素、マンガン、亜硝酸、ビウレット性窒素の吸光光度法における分析の妥当性の確認について

篠村 善徳, 村手 祐子, 関根 健太郎, 澤 詩織, 引地 典雄, 今川 俊明

日本土壌肥料学会岡山大会講演要旨集 (2020)

以上